



TITLE:

最近に於ける接觸々媒理論

AUTHOR(S):

李, 泰圭

CITATION:

李, 泰圭. 最近に於ける接觸々媒理論. 物理化學の進歩 1928, 2(2): 96-119

ISSUE DATE:

1928-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45840>

RIGHT:

(93)

(李泰圭) 最近に於ける接觸々媒理論

最近に於ける接觸々媒理論

李 泰 圭

觸媒の作用が如何に奇妙であるかと云ふことは吾人の熟知する所である。例へば水素と酸素は平温に於ては反應しないが此の混合物を白金海綿に觸れしめると一瞬間に反應して往々にして爆發現象を起すことがある。Bodenstein⁽¹⁾は509°に於て此の爆鳴氣の容積の0.15%を水に變ずるには50分を要することを見た。これから推算によつて平温に於て同量の變化を起さしめるには10¹¹年を要することを示したのである。斯く平温に於て10¹¹年も要する反應を一瞬間に然も完全に(自分自身には何等の變化も蒙らずに)反應さすと云ふ白金海綿即ち觸媒の作用は如何なるものであるか。

此の觸媒作用につき從來より唱へられてゐる吸着説と中間化合物説は其の何れも完全なるものにあらずして此の兩者を折衷したとも言へるLangmuir説が最も眞理に近いものであると云ふことは筆者が既に紹介した。⁽²⁾ そうして後者に就いても其の大略を紹介したのである。⁽³⁾

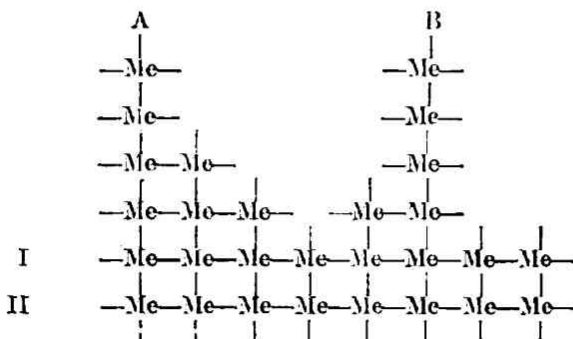
今最近に於ける此の方面の研究を見るに漸く研究は定性的より定量的に憶説より定理へと進んだ概がある。今其の大略を紹介せんとするのである。

扱て上述の如き神祕なる觸媒作用につき吾人は二つの大きな疑問を差し挟まざるを得ない。即ち斯くも驚異すべき作用を有する觸媒は一體如何なるものであるか。次に又如何なる機作によつて斯る現象が起り得るかと云ふことである。

觸媒の表面 一般に固体の表面が其の内部に比し異つた構造を有すると云ふことは結晶構造の研究によつて明かになつた。即ち固体表面の原子は其の内部のものに於けるが如く規則正しき結晶格子を造ることが出来ないから、より不飽和な状態に存すると云ふことが考へられる。斯る不飽和な固体原子に氣體分子が飛んで來た時には其の間の化學力によつて氣體分子は固体原子に結び付けられる。此れが吸着作用にして此れは一つの化學現象である。此の吸着作用の結果として吸着分子は其の分子構造に變化を來たし反應し易い状態になる。例へば分子が解離して原子の状態になるのである。此の結果高温度でなければ起らない反應でも觸媒の作用によつてよく低温度に於て反應を起すことが出来る。此れが Langmuir 説の大體であるが彼は觸媒表面については此れ以上の詳しき説明を加へてないのである。

近年の研究によると觸媒の表面は一様に活性ではなくして圖の A, B の様に非常に不飽和な原子團が一番活性であると云ふのである。然も斯る原子團即ち活性心 (Active center) は非常に少ないと云ふのである。

第 一 圖



—(紹介)—

(98)

(李泰主) 最近に於ける接觸々媒理論

此の圖に於て I の層は表面を示し II の層以下は結晶内部の構造を示す。而して A, B の原子團は觸媒の活性化の際に結晶が不完全に残された部分であつて、斯る原子團は表面よりも非常に高い不飽和性を有し従つて最つとも強き活性を有することが此の圖によつて分る。

斯る説に對する實驗的證據は澤山あるのである。例へば吾人は觸媒が熱の處理に對して非常に敏感であると云ふことを知つて居る。此の事は上の Taylor 説によつてよく此れを説明することが出来る。即ち A, B 原子團の末端に於ける金屬原子は唯一つの連結によつて次の原子と連結されてゐるから I, II 層の原子や其の即ぐ上の層の原子に比べると非常に動き易い状態になつてゐる。故に少しの熱に對しても其の振動の振幅は非常に大きく遂に其の不安定の構造が破れて安定な結晶状態を取る様になる。此れが即ち熱による觸媒の脱活現象である。此れを理解し易くする爲によりもつと數理的に云はふ。今上の圖に於て原子と原子との一本の連結をきり離す爲めには 5000 cal のエネルギーが必要であるとせよ。然らば Boltzmann の式によると蒸發速度は $e^{-\frac{Q}{RT}}$ に比例するが故に一本の連結によつてつながつて居る金屬原子の蒸發速度は絶対温度 500° に於ては $e^{-\frac{5000}{2500}} = e^{-2}$ に比例する。二本のものに對しては $e^{-\frac{10000}{2500}} = e^{-4}$ に比例する。即ち一本の差によつて其の蒸發速度は一萬倍も遅くなるのである。これから考へると非常に不飽和な A, B 原子團の如きものが如何に熱に對して敏感にして其の形を變へ得るものであるかと分る。

次に又吾人は觸媒が極少量の毒によつても其の全體の活性を失ふことを知つてゐる。例へば Pease⁵⁾ は極少量の CO が $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ の反應を全く起さないことを認めた。此の毒作用の事實も上の説でよく此れを説明することが出来る。即ち此等の觸媒反應に於て最つと

も有効な場所は實に A, B の如き原子團であつて毒物は最つとも強く斯る原子團に吸着して反應物質が斯る場所に吸着されて活性化されるのを妨げるからである。此等の脱活作用に於て最つとも注意すべきは觸媒は此等の處理によつて其の吸着能に變化を受けないことである。故にこれから考へると吸着されたものの全部が活性化の状態にあるのではなくして實に A, B 原子團の如きものに吸着されたるものゝみが活性化されてゐるのである。そうして極く微少の熱や毒が觸媒に致命的現象を與へるのは斯る原子團は其の数が非常に少ないと云ふことを示してくれるのである。

上に於ては極微少の熱處理や毒作用が觸媒に急劇な變化を來す場合を考へたのであるが此等の處理によつて觸媒の脱活化を階段的に起すことも出来るのである。此の例で最つとも面白いのは Varon 及び Huseon⁶⁾ によつて發見された次の事實である。

膠質白金の存在に於ける propyl ketone の加水素反應は或量の CS_2 を加ふることによつて此れを止めることが出来る。然し此の脱活した觸媒を以てして尙ほ piperonal や nitrobenzene の加水素反應は此れを起し得る。然し此れに尙ほ一定量の CS_2 を加へると nitrobenzene の加水素反應は起すが piperonal の加水素反應を起さない様になり、此れに尙ほ多量の CS_2 を加へると nitrobenzene の加水素反應も起さない様になるのである。斯る事實は確かに觸媒表面は種々異つた活性を有する多くの原子よりなり毒物は最つとも活性な場所から順次に吸着されるのを示してくれるのである。而して此れは Taylor 説からの當然の歸決でなければならぬ。(圖を参照して考へられたし)。

尙ほ觸媒表面が種々異つた活性を有する原子よりなると云ふことは吸着熱の測定によつても明かにされてゐる。然し此れに對する詳

細な説明は次の項に譲り茲には唯吸着熱の測定が如何に此の Taylor の説を conform してくれるかを一例を擧げて説明しようと思ふ。

Garner 及 Blench の測定によると木炭に對する酸素の吸着熱は低温に於ける多量の吸着の場合には 60,000cal. であつて高温に於ける少量の吸着の場合には 220,000cal. である。此の兩者の間に大變な差があるが此れは結局吸着する炭素原子の活性の相違によるのである。即ち前者の場合には最つとも強き活性原子は勿論のこと弱き活性原子までも酸素を吸着することが出来るのである。故に其の吸着熱は自然少となる。然し後者の場合には最つとも強き活性原子のみが O_2 を吸着し得るから其の吸着熱は非常に大でなければならない。

然かも後者に於ける吸着熱は $C + O_2 = CO_2 + 95,000\text{cal.}$ に比しても大である。吾人は前に最つとも強き活性原子は唯一つの連結によつてのみ母體に結び付けられてゐると云つた。故に斯る固體原子は其の性質に於て固體よりは寧ろ氣體に似てゐることが想像される。Fajans の測定によると氣體炭素原子の酸化熱は 380,000cal であると云ふ。然らば高温に於ける吸着熱が 220,000cal. であると云ふことは寧ろ當然であつて此れは確かに活性炭素には上述の如き氣體類似の炭素原子が存在することを確めてくれるものである。

斯くして觸媒の表面は一様に活性ではなくして種々異なつた活性原子よりなり第一圖の A, B 原子團の如きものが一番活性であつて然も其の数は非常に少ないと云ふことを知つたのである。

然らば斯る觸媒表面が如何なる機作によつて反應を起すのであるか。此れが次に來る大きな問題でなければならない。

觸媒表面に於ける活性化現象

吾人は曩に Langmuir 説によつて觸媒表面に吸着された氣體分子は

異なつた状態に存すると云ふことを知つた。そして此れが爲めに反應が起り易くなると云ふことも知つたのである。然らば此の異なつた状態とは如何なるものであるか。そして斯る状態になる機作は如何なるものであるか。此等の問題に關する研究は最近亞米利加の Princeton 大學や英國の Cambridge 大學を中心にして盛んに行はれてゐる。

扱て氣體分子は氣相に於て自由に運動して居るものであるが此れが固體に吸着される時には最早斯る自由なる運動は不可能である。故に此處にポテンシャルエネルギーの變化が起つて來て其の差に相當するエネルギーが吸着熱として放出されるのである。今若し吸着の際に分子内に何等かの變化(活性化)が起るものとすれば此の吸着熱に變化が起りはしまいだらうか。即ち吸着分子内に變化が起つて其の内部エネルギーが氣體の時のそれよりも大なる時には吸着熱は小にならなければならぬ。何んとなれば此の時に要するエネルギーは吸着熱から吸収するからである。斯かる考への下に吸着熱の研究をやつたのが Fryling,⁹⁾ H.S. Taylor¹⁰⁾ 及び Kistiakowsky 氏等である。

今固體表面は皆同類原子からなつて居り其の一原子が一分子の氣體分子を吸着し得るものとする。然らば Langmuir¹¹⁾ の吸着式によると

$$\theta_1 = \frac{\alpha \mu}{Y_1 + \alpha \mu}$$

$\alpha/Y_1 = \sigma_1$ とすると

$$\theta_1 = \frac{\sigma_1 \mu}{1 + \sigma_1 \mu} \quad (1)$$

此處に於て

θ_1 , 吸着された表面の fraction

$\mu = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$, 單位面積單位時間に氣相から衝突する氣體の瓦分子の數.

σ_1 , 相對生命.

—(紹介)—

(102)

(李奉圭) 最近に於ける接觸々媒時論

所が實際に於て固體表面上の原子は前述の様に一樣なる性質を有するものでない。今固體表面上の原子が n 種類の性質を有するものからなつてゐるとする。然らば斯る表面に向つては

$$\sum_1^n \theta = \sum_1^n \frac{\sigma_n \mu}{1 + \sigma_n \mu}$$

$$\text{或は} \quad \sum_1^n \theta_n = \sum_1^n \frac{m_n}{N_n} = \sum_1^n \frac{\sigma_n \mu}{1 + \sigma_n \mu} \quad (2)$$

此處に於て

m_n , n 番目の種類の表面原子に吸着された氣體分子の數。

N_n , n 番目の種類の表面原子の數。

なる式が成立する。今 $\mu = bp$ なるが故に此れを(2)に代入すると

$$\sum_1^n \frac{m_n}{N_n} = \sum_1^n \frac{\sigma_n bp}{1 + \sigma_n bp} \quad (3)$$

となる。(3)を m_n と p について微分する。然らば

$$\sum_1^n \frac{dm_n}{N_n} = \sum_1^n \frac{\sigma_n b dp}{(1 + \sigma_n bp)^2} \quad (4)$$

此れは壓力を dp 丈増した時に $\sum dm_n$ なる數の氣體分子が吸着される時の關係を示す。今此の變化によつて吸着された $\sum dm_n$ 分子が全體の表面に如何様に分布されるかは

$$\frac{\frac{dm_n}{N_n}}{\sum_1^n \frac{dm_n}{N_n}} = \frac{\frac{\sigma_n}{(1 + \sigma_n bp)^2}}{\sum_1^n \frac{\sigma_n}{(1 + \sigma_n bp)^2}} \quad (5)$$

によつて示すことが出来る。此の式に於て $\sigma_n = \alpha/\gamma_n$ であるが α は多くの場合に於て 1 に等しいから $\sigma_n = 1/\gamma_n$ となる。 γ_n は蒸發速度であつて Boltzmann の法測に従つて

$$\gamma_n = K_n e^{-\frac{W_n}{RT}} \quad \text{となる}$$

—(結 介)—

W_n . 吸着の際に起るポテンシャルエネルギーの変化

$$\therefore \sigma_n = k'_n e^{\frac{W_n}{RT}}$$

然るに吸着量と壓力との間には

$$p = k_m \beta$$

なる實驗式が成立するが故に (5) は

$$\frac{\frac{dm_n}{N_n}}{\sum_1^n \frac{dm_n}{N_n}} = \frac{\frac{e^{\frac{W_n}{RT}}}{(1 + k_m m \beta e^{\frac{W_n}{RT}})^2}}{\sum_1^n \frac{e^{\frac{W_n}{RT}}}{(1 + k_m m \beta e^{\frac{W_n}{RT}})^2}} \quad (6)$$

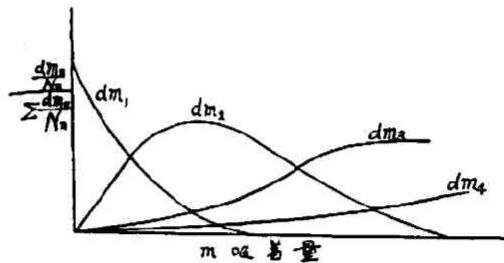
となる。(6)によつて直接 dm_n を計算することは出来ない。然し W_n が相互に非常に相違してゐるとする。即ち

$$W_1 \gg W_2 \gg W_3 \dots \dots \dots$$

とすれば dm_n の分配は此の式によつて次圖の如くなることが容易に分る。

第 二 圖

今 Q_n を n 番目の種類の表面原子に氣體分子が吸着する時の吸着熱とする。そして Q を m 丈吸着された表面に更に dm の瓦斯分子が



吸着する時に發生する熱量とすれば

$$Q dm = \sum_1^n Q_n dm_n \quad (7)$$

(104)

(李泰主) 最近に於ける接觸々媒理論

が成立する。

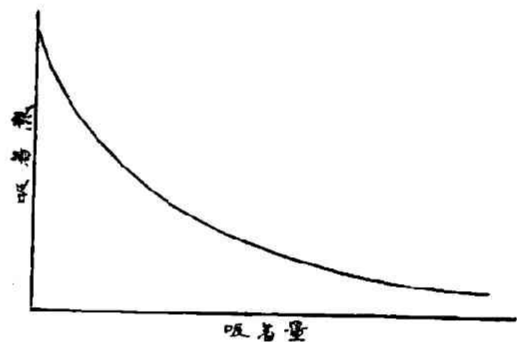
今吸着の時に分子内に何等の變化も起らないとする。即ち活性化が起らないとすると。

$$Q_n = W_n$$

となる。然らば此の時吸着熱 Q と吸着量 m との間の關係が第三圖の様になると云ふことは(7)式と第二圖とを對照することによつて容易に分る。(何んとなれば(7)の兩邊を dm で割ると左邊は Q となり右邊は丁度 dm_n の分配函數に

第三圖

Q_n を掛けたものゝ總和となるから) 實際に於て活性銅觸媒を O_2 で施毒したものや Promoter を加へない觸媒について吸着熱を計つて見ると此の兩者の關係は第三圖の様になるのである

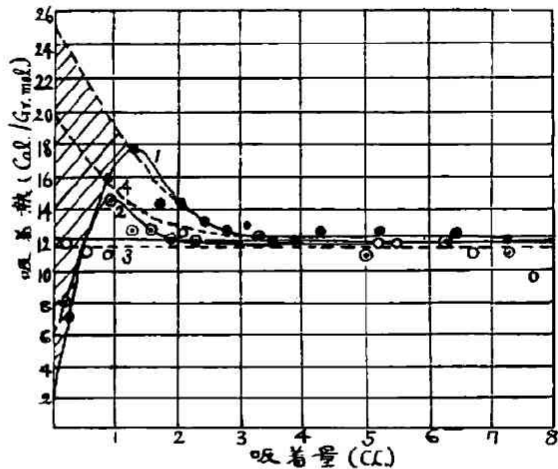


る。即ち觸媒の表面は一樣に活性ではなくして種々異なつた活性原子よりなると云ふことが此の事からも分るのである。

所が吸着の際に同時に活性化が起るとしたならば吸着熱の曲線は此んなにはならない。此の事は前述の研究者達によつて既に發表されてゐるが最近に發表された Kistiakowsky Florsdorf 及 Taylor⁽¹²⁾ の仕事も同一結果を與へてゐる。

次の圖に於て曲線 1 は最つとも強き活性を有する銅觸媒 (CuO を 160° に於て一週間還元したもの) について水素の吸着熱を計つたものである。斯く此れは第三圖の曲線とは其の趣きを異にし最初に於ては吸

第 四 圖



着熱は少であるが段々大きくなり遂に極大に達して、それから普通の不活性觸媒の様に減少するのである。此の最初に於ける異常性は全く次の様にして説明することが出来る。即ち一番最初に吸着されるものは最つとも強き活性表面原子に吸着される。而して此の時なさ

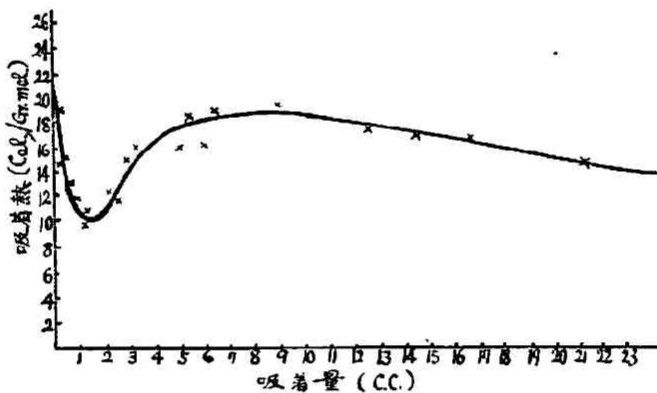
れる仕事は分子内に變化を起し得るほど充分であるから吸着分子は此の時の吸着熱の一部分を吸収して内部エネルギーの大なるものになる。即ち活性化された状態になるのである。故に吸着熱として現はれる量は極小となる。此の活性化に使はれるエネルギーの量を w とすると $Q_1 = W_1 - w$ になり $W_1 - w < W_0$ となるから曲線 1 のようになることが第二圖と (7) によつて同様に理解することが出来る。今曲線 1 を圖の様に extrapolate すると此の曲線は活性化現象がない場合に於ける吸着熱と吸着量との間の關係を示してくれるものである。故に影をつけたる面積に相當する熱量が吸着熱として發生すべくして發生しなかつたのであつて此れは即ち活性化に使はれた熱量に等しい。故に觸媒上の活性表面原子は此の面積に比例することが考へられる。此の事は最つとも面白い歸結であつて觸媒の活性を定量的に示したものと云へる。曲線 (2) は上の觸媒を 250°C に於て 30 時間熱したも

(106)

(李泰生) 最近に於ける接觸々媒理論

のであつて此の時表はれる極大は前者より低く且つ左の方に倚つてゐる。此れは上述のことからして熱處理によつて確かに活性表面原子が多く破れてゐることを示してくれるのである。曲線(3)は此の觸媒を尚ほ 300°C に於て8時間熱したものであつて此れは横軸に平行な直線となつてゐる。此れは活性原子は最早なく觸媒表面は皆一様に不活性であることを示すのである。次に氏等は曲線(1)を示す様な觸媒を酸素で施毒して吸着熱を計つて曲線(4)を得た。此れは第三圖と同じ形である。曲線(1)の觸媒に CO の吸着は第五圖の如き形とな

第 五 圖



る。即ち此の場合に於ては一度極小に達してそれから極大に達し次に普通のものゝ様に減少するのである。此れは觸媒表面上に活性原子が二種以上あつて第一種(最つとも強き)のものが吸着分子を活性化した後、第二種のものも其れに吸着された分子を活性化することを示す。故に此の場合には活性化分子に二種類がある。今第一種の状態になる爲めに要する活性化熱を w_1 とし第二種のそれを w_2 とすると

—(紹介)—

$W_1 - w_1 > W_2 - w_2 < W_3$ の如き関係がある時に第五圖の形を取るべきであることも容易に理解される。故に此等の事實は熱處理や毒作用によつて最つとも強き活性表面原子を最つとも最初に破壊すると云ふ假説を確めてくれるものである。そして Taylor の説をして假説の域を脱し鞏固なる實驗的土臺に打ち立てたる定理たらしむるものである。

今まで述べた吸着熱の研究によつて吾人は Taylor 説をよりもつと確實にし且つ觸媒表面に吸着された氣體分子は活性化された状態に存すると云ふことを知つた。然らば此の活性化されたる状態とは如何なるものであるか。今第四圖の曲線(1)の挿外曲線が縦軸を切る點は 25Cal になる。而して曲線(1)の上昇部分の挿外曲線が縦軸を切る點は 2Cal になつてゐる。然らば $25 - 2 = 23\text{Cal}$ が吸着分子の活性化に費やされてゐる。此のエネルギーの量は H_2 分子の解離熱 79Cal ⁽¹³⁾ に比すると非常に少である。併し Polanyi⁽¹⁴⁾ は吸着によつて解離熱は減少することを示してゐる。故に銅觸媒に吸着された水素分子の變化は解離現象よりもより最つと劇烈なものでないことが分る。此の事は最近水素イオンの存在によつて觸媒の水素添加作用を説明せんとする Bennewitz 及 Gunther⁽¹⁵⁾ や Schmidt⁽¹⁶⁾ 説に對する有力な反對になる。斯くして觸媒表面に吸着された水素分子は高々原子に解離されてゐるか然らずんば高量子状態に活性化されてゐると云ふことを知るのである。然し觸媒表面に於て確かに水素は原子状態に解離されてゐると云ふことは電離電壓の測定によつて此れを明らかにすることが出來た。⁽¹⁷⁾ 即ち觸媒に吸着されてゐる所の水素に加速された電子を衝突させて電離を生ぜしめ、其の生ずる所の正イオンを電位計に繼がつてゐる白金聚集板に集めて、それによる電流 I を計るのである。そして

(108)

(李泰圭) 最近に於ける接觸々媒理論

電子を加速するに要する電圧 V_A を横軸とし E を縦軸にして曲線を書き其の break point からして電離電圧を出すのである。(詳細は (17) の文献を参照せられたし) 斯くして Wolfenden は銅及びニッケル觸媒に吸着された水素につき 11.3, 13.4, 16.0, Volts の電離電圧を得た。此處に於て 13.4 及 16.0 Volts は夫々水素原子並びに水素分子の電離電圧なることは Bohr 説から容易に此れを理解することが出来る。即ち Bohr によると水素原子の電離電圧は

$$V = 12346 \times 10^{-8} R \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (8)$$

$$R = 109,677 \text{ Cm}^{-1}$$

にて與へられる。(8)に於て $m=1$ とし $n=\infty$ とすると $V=13.5$ Volts となり此れは取りも直さず水素原子の電離電圧である。次に水素分子の解離電圧は 2.9 Volts なるが故に $13.5+2.9=16.4$ Volts は水素分子の電離電圧なることが分る。

(11.3 Volts の電圧については Wolfenden の説明は不完全である。此れにつき筆者の意見も些さか開陳したのであるが Kistiakowsky⁽¹⁸⁾ によると此れは吸着された窒素原子(此れは普通の方法では取り除き得ない)の電離電圧なりと云ふ。)

斯く觸媒に吸着された水素につき 13.5 Volts の電離電圧を得たのは觸媒表面に水素原子が存在するとしなければ説明し得ない事である。故に此の實驗によつて確かに觸媒表面に於ては水素は解離して存在してゐることが分つた。然し茲に注意すべきはどうして吸着された水素原子の電離電圧と氣體水素原子の夫れとが等しくなるかと云ふことである。此れは尙ほ説明の付かない事にして此れは今後の研究に待たねばならない。Kistiakowsky⁽¹⁸⁾ は NiI_2 の合成觸媒鐵につき電離電圧を計つて其表面上に於ては窒素も水素も共に原子状態に解離して

存在することを確めたのである。此れは Buch Anderson,²⁰⁾ Bonhoeffer²¹⁾ や Marshall 及 Taylor²²⁾ が彼等の所謂光感應反應(Photosensitized reaction)からの歸結— NH_3 合成に際しては N_2 も H_2 も共に觸媒によつて活性化されなければならないと云ふ豫言を確めたものと言つてよい。斯くして觸媒表面上に吸着されて居る氣體分子の性狀については吸着熱光電効果及び光感應反應の三方面の研究から此れを究めつゝあるのである

觸媒反應の機構

斯く觸媒表面に吸着されてゐる氣體分子は活性状態になつてゐるから其れ自身分解する時或は他の分子と化合する時に要する活性化の熱量は均一系に於けるそれよりもずつと小になつて來ることが考へられる。此の結果として反應速度も加速せられ普通の温度で起らない反應も容易に起るのである。實際に於て HI , N_2O の分解の均一系に於ける活性化熱と不均一系に於ける其れとの間には次の様な差違がある。

第 一 表
活 性 化 熱

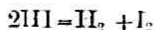
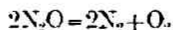
反 應	均 一 系 (二次反應)	不均一系 (一次反應)
III の分解	44,000	25,000 (Au)
N_2O の " "	58,500	29,000 (Au)
"	"	32,500 (Pt)

此の表によつて分る様に不均一系に於ける活性化熱は均一系に於ける其れの約半分になつてゐる。此れは吾人に次の様な事を想像させるのである。即ち觸媒は反應の機構を變へることによつて活性化熱を減少せしめるものではないかと。換言すれば此等の反應は均一系

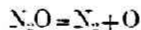
(110)

(李泰生) 最近に於ける接觸々媒理論

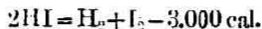
に於ては次式が示す様に



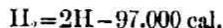
二分子的に進行する。故に均一系に於て此等の反應が進行する爲には二分子の活性化を要するのである。然し不均一系に於ては次式が示す様に



恐らく一分子的に進むであらう。此れが爲めに反應は一分子のみの活性化によつて起り得るし従つて活性化熱は半減するであらう。實際に於て N_2O の Pt, Au による分解⁽²³⁾、 HI の Pt による分解⁽²⁴⁾ は一次反應的に進行する。併し此の時注意すべきは此の二つ場合に於ける活性化熱の比が必ずしも 2:1 の比にならなくてもよいと云ふことである。此れは然るべきであつて不均一系に於ては吸着分子は最早活性化された状態にあるのであるから此れが分解する時に要する活性化熱は必ずしも均一系に於ける其れの半分でなくてもよいのである。そうして又活性化現象は確かに量子力學に従つて起るものであるから條件を異にする此の二の場合に於て活性化に要する量子數が相互に簡單なる關係をなしてゐるとは考へられないからである。要するに觸媒は反應の機構を變へることによつて其の活性化熱を減少せしめるのである。然るに熱化學の知識は上の一次反應が果して起るかどうかを疑はしめる。例へば HI の分解熱は



であるが一次反應の分解熱は



—(紹介)—

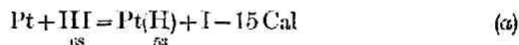
$$I_2 = 2I - 36.000 \text{ cal},$$

なるが故に

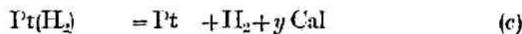
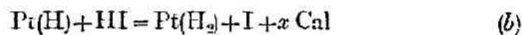
$$III = II + I - 68.500 \text{ cal}.$$

となる。故に斯る反應は氣相に於ては到底起らないのである。然し觸媒表面に於ては II 原子と固體原子との間の強き親和力の爲めに斯る反應も容易に起るであらうと云ふことは次に述べる Taylor の與へた説明⁽²⁵⁾によつて容易に理解される。

Taylor は III 分子が先づ始めに Pt 表面に吸着し次に分解して I の遊離原子と Pt に吸着された H 原子 Pt(H) とを與へるものとした。今遊離水素原子の Pt に対する吸着熱を 53 Cal とすれば (25) 参照) 斯る過程に於ける熱量の變化は次式によつて與へられる。



次に斯く吸着された水素原子に氣相から III 分子が衝突して次の反應が起るものとする。



然らば x, y の價は

$$2I = I_2 + 36 \text{ Cal} \quad (d)$$

$$H_2 + I_2 = 2III + 3 \text{ Cal} \quad (e)$$

なるが故に $(a) + (b) + (c) + (d) = (e)$ となり

$$x + y - 15 + 36 = 3$$

$$x + y = -18$$

となる。今水素分子の desorption の熱 y に -10 — -25 Cal (測定値) の間の値を與ふれば x は -8 — $+7$ Cal の値を取る。故に 68 Cal を要する一分子反應は 25 Cal を要しない所の數段の反應 (a), (b), (c) 及 (d) によつ

(112)

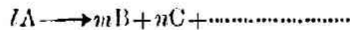
(李泰圭) 最近に於ける接觸々媒理論

て起るものであらう。故に少なくとも 68 Cal を吸収しなければ起らない此の一分子反應が僅か 25 Cal の活性化熱で起るのは全く上の様な數段の反應によつて其の活性化熱を減少せしめるのによるのである。斯くして化學方程式によれば二次反應でなければならない反應も其の活性化熱を減少せしめる爲めに觸媒表面に於ては一次反應となり此れも實際に於ては數段の反應によつて起るものであることが分つた。故に III , N_2O の觸媒反應の速度を測つて一次的になつてゐるのは此等の階段反應の中の或る特殊反應の反應速度を計つたものに過ぎないのである。故に觸媒反應としては實質的に一次反應であつても反應物或は反應生成物等の吸着やその他の影響の爲めに簡單に一次反應式に當て嵌らない場合がある。例へば III の Au による分解 NiH_2 の W による分解は實質に於ては一次反應の様に考へられてゐるが反應速度の測定によると零次反應即ち反應速度が此等の物質の壓力に無關係な反應となつてゐる。此れは此等の反應物質の過大な吸着によつて觸媒表面は反應進行中何時も反應物質によつて覆はれてゐるによるのである。

斯く觸媒反應の動學的研究は其の反應の機構を明かにすると共にそれが觸媒の表面に於て起る爲めに必要な活性化の機構を明かにするのである。此れ Hinshelwood, Constable, Benton 及び其の他の學者等が此の方面の研究をする所以であつて觸媒反應の研究は此の方面に向つても面白い分野を開拓しつつあるのである。

然し觸媒反應の機構は其の場合々々に應じて此れを論ずべくして此れを一貫して論ずべきものではない。CO 及び H_2 の Pt による酸化反應については筆者が已に其の概略を紹介した(5)(4)。其の他の觸媒反應については Hinshelwood が此れを數個の種類に分類して彼れの

著書に於て論じてゐる。然し此等は皆 Langmuir の觸媒理論によつて説明してゐるが此れは亦統計力學の立場からも論ぜられるのである。今簡單の爲に一種類の氣體が觸媒表面に於て反應する場合を考へよう。²⁹⁾ 其の反應は次の如きものであるとする。



而して此の反應は A が觸媒表面上の最つとも強き活性心(第一圖 A, B の如き)に吸着されたる時に起るものとする。然らば此の活性心は絶えず多くの相違せる分子によつて衝突されてゐるから A によつて衝突される機會従つて其の反應速度は此れを統計的に考へることが出来る。

今 $a, b, c, \dots\dots\dots$ を夫々 A, B, C, $\dots\dots\dots$ の初壓とし x を t 時後に於ける A の變化した壓力とする。然らば t 時に於て A, B, C, $\dots\dots\dots$ は夫々 $(a-x), (b+m/lx), (c+n/lx), \dots\dots\dots$ なる壓力を有する様になる。斯く變化しつつある氣流 (gas stream) が絶えず觸媒表面に衝突しつつある時に A が或る一つの活性心 (bare になつた) に衝突する機會は

$$\frac{\mu_A(a-x)}{\mu_A(a-x) + \mu_B(b+m/lx) + \mu_C(c+n/lx) + \dots\dots\dots} \quad (9)$$

によつて與へられる。此處に於て μ_A, μ_B, μ_C 等は各々の瓦斯に特有な恒數。今 $\tau_A, \tau_B, \tau_C, \dots\dots\dots$ を夫々 A, B, C, $\dots\dots\dots$ の此の活性心に於ける平均生命とする。そして τ を任意の時間 t に於て此の活性心が何れの瓦斯によつても吸着されてゐない時間の fraction, n を t 秒間に於て此の活性心に吸着された瓦斯分子の數とすると此れは取りも直さず此の活性心が空虛にされた(吸着されてゐない)度数になる。然らば t 秒間に於て此の活性心に吸着される A の數は

$$\frac{n\mu_A(a-x)}{\sum \mu_A(a-x)}$$

—(紹介)—

(114)

(李泰生) 最近に於ける接觸々理論

となる。而して此れ丈の A が此の時間内に此の活性心に吸着されて占めてゐる時間は

$$\frac{n\tau_A\mu_A(a-x)}{\sum\mu_A(a-x)}$$

となる。故に t 秒間に於て此の活性心が A によつて占められてゐる時間の fraction η は

$$\eta = \frac{n\tau_A\mu_A(a-x)}{t\sum\mu_A(a-x)}$$

となる。然し

$$t = \xi + \frac{n\sum\tau_A\mu_A(a-x)}{\sum\mu_A(a-x)}$$

なるが故に

$$\eta = \frac{\mu_A\tau_A(a-x)}{(\sum\mu_A\tau_A(a-x) + \xi/n\sum\mu_A(a-x))} \quad (10)$$

となる。

今上の反應が觸媒の表面に於て起るとすれば l 個の隣同志の活性心が同時に空虛になつて居らねばならない。故に反應速度は斯くなる probability に比例すべきである。故に

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i \rightarrow l} \left(\frac{\mu_A\tau_A(a-x)}{(\sum\mu_A\tau_A(a-x) + \xi/n\sum\mu_A(a-x))} \right) \quad (11)$$

此處に於て k は活性心の數と性質による恒數である。(11)は更に

$$\frac{dx}{dt} = k \prod_{i \rightarrow l} \left(\frac{\alpha(a-x)}{1 + \beta x} \right) \quad (12)$$

此處に於て

$$\alpha = \frac{\mu_A\tau_A}{\sum\mu_A\tau_A a + \xi/n\sum\mu_A a}, \quad \beta = \frac{\sum m/l \mu_B\tau_B - \mu_A\tau_A}{\sum\mu_A\tau_A a + \xi/n\sum\mu_A a}$$

となる。今 $\xi/n\sum\mu_A a$ が x に無關係であるならば (12) は此れを積分することが出来る。

$$kt = \int_0^x \prod_{i=1}^n \frac{1}{\alpha} \left(\frac{1+\beta\alpha}{a-x} - \beta \right) dx$$

$$\therefore k = \frac{A}{t} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{Bx}{t} + \frac{C}{t} \left\{ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right\} + \frac{L}{t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^{l-1}} - \frac{1}{a^{l-1}} \right\} \quad (13)$$

此處に於て A, B, C,等は恒數 (12)に於て若し $\beta=0$ であつたら

$$k = \frac{1}{(l-1)t \prod_{i=1}^n \alpha} \left\{ \frac{1}{(a-x)^{l-1}} - \frac{1}{a^{l-1}} \right\} \quad (14)$$

となり均一系に於ける反應速度式と同じ形を取る。

然し觸媒反應に於ては其の活性化熱を減少する爲めに多くの反應は一次的に進行すると云ふことを述べたのである。今一次反應を例にとると (12)は

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(a-x)}{1+\beta x} \quad (15)$$

となる。K及 β がxに無關係であるとする (15)は

$$K = \frac{1+\alpha\beta}{t} \ln \frac{a}{a-x} - \frac{\beta x}{t} \quad (16)$$

となる。觸媒表面に於て起る一次反應の速度式が (16) の如き形を取るものゝ例は澤山ある。N₂OのPtによる分解³⁰⁾の如きは其の最つとも典型的なものである。

今後に於ける諸問題

以上吾人は現今に於て最つとも眞理と認むべき觸媒理論の概略を見て來たのであるが次に尙ほ今後に於ける研究に待たねばならぬ問題の二三を挙げようと思ふ。

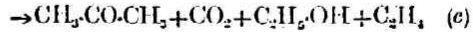
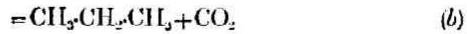
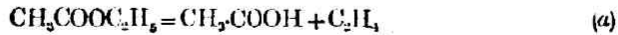
觸媒の特殊性

醋酸エチルは觸媒を異にすることによつて次の違つた反應が起

(116)

(李泰圭) 最近に於ける接觸々媒理論

る。



Langmuir³¹⁾ は醋酸エチルが觸媒に吸着されたる時に $-\text{COO}-$ 基を以てするが此の時に觸媒の性質によつて此の原子團に於ける原子間の力に變化を來たし種々異なつた變形された分子になると云ふのである。例へば(a)は吸着によつて $\text{CH}_3\text{COO}-$ と $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 間の連結が弱くなり活性化熱を吸収して此の連結が切れる時に H 原子の分子内移動によつて CH_3COOH と CH_4 が出來ると云ふのである。又(b)は $-\text{COO}-$ と他の基との間に數個の電子の交換が行はれて CO_2 が瓦斯として發生する時に起るのである。(c)は隣合はせた活性心に吸着された二つの分子が反應する時に起るのであると。

此の外觸媒の特殊性については有機物の觸媒反應に於て多くの珍妙なる例を見る。

然らば何うして斯る相違が生ずるか。此れは Taylor の説を借りて言へば所謂活性心の活性度の相違並びに其の相互的距離の相違によつて起るものであらう。然し吾人は斯る漫然たる憶説に満足してはならない。進んで各觸媒について活性心の活性度並びに其の相互的距離を定量的に研究し其の各々の觸媒表面に於ける活性狀態の分子の性質について研究しなければならない。斯くして此等の研究より歸納して斯く々々の觸媒によつては斯く々々の反應が起らなければならないと云ふ豫言が提出され、此れが實驗的に確證されるまでに行かなければならないと思ふ。

促進劑 (Promoter)³²⁾ の問題

—(紹介)—

Russel 及び Taylor³³⁾ は輕石を支持剤とした還元 Ni に 10% の ThO_2 を混合すると CO_2 の H_2 による還元反應の速度を 1000% も速めることを見た。即ち此の時 ThO_2 は促進剤の作用をなしたのである。然るに此の兩者の瓦斯に對する吸着能は僅かに 20% しか残えてなかつた。然らば促進剤の作用は觸媒の表面を大にするに役立つものではなく觸媒の性質を質的によくするものであることが分る。Fryling³⁴⁾ は吸着熱を計つて吸着熱と吸着量との間の關係が第四圖の曲線(4)の如き形を呈するものに 13.5% の ThO_2 を加へて此の曲線が(1)の如くなることを見たのである。然らば促進剤は確かに第一圖の A, B の如き活性心を殖やす役目をなすことが分る。何うして斯る役割を演ずるか。此れは今後の研究に待たねばならない問題ではあるが“接觸表面は莫大な強度の電場である³⁵⁾”と云ふことを思ふ時此の問題は接觸ポテンシャルの研究によつて解決されるものではないかと思ふ。

此の外觸媒の選擇作用 (Selective action), 觸媒の活性化溫度と其の活性度との關係等今後の研究に待たねばならない問題は澤山ある。然し此等は皆觸媒表面の研究が上述の様に定量的になつて來なければ到底解決し得ないものと思ふ。

一九二八六月十九日

文 獻

- (1) 大幸博士物理化學 564 頁參照
- (2) 李, 物理化學の進歩 1 卷, 68 頁
- (3) 李, 同 上 1 卷, 109 頁
李, 同 上 1 卷, 467 頁
- (4) H. S. Taylor, Proc. Roy. Soc., A. 108, 105 (1925).

(118)

(李泰圭) 最近に於ける接觸々媒理論

- H. S. Taylor *J. Phys. Chem.*, 30, 145 (1926).
- (5) Pease, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1196, 2235 (1923).
- (6) Vavon and Huseon, *Comp. rend.*, 175, 277 (1922).
- (7) Garner and Blench, *J. Chem. Soc.*, 125, 1288 (1924).
- (8) Fajans, *Verh. d. Phys. Ges.*, 14, 324 (1912).
- (9) Fryling, *J. Phys. Chem.*, 30, 318 (1926).
- (10) H. S. Taylor and Kistiakowsky, *Z. physk. Chem.*, 125, 341 (1927).
- (11) 李, 物理化学の進歩 1 卷, 109 頁参照
- (12) Kistiakowsky Flosdorf and Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 2200 (1927).
- (13) Wohl, *Z. Elektrochem.*, 30, 49 (1924);
Langmuir, *Gen. Elec. Rev.*, 29, 153 (1926).
- (14) Polanyi, *Z. Elektrochem.*, 27, 142 (1921).
- (15) Bennewitz and Gunther, *Z. phys. Chem.*, 111, 257 (1924).
- (16) Schmidt *Ibid.*, 118, 193 (1925).
- (17) 李, 物理化学の進歩, 1 卷, 68 頁参照
- (18) Kistiakowsky, *J. Phys. Chem.*, 30, 1356 (1926).
- (19) Kistiakowsky, *Ibid.*
- (20) Buch Anderson, *Z. Physik.*, 10, 54 (1922).
- (21) Bonhoeffer, *Z. Elektrochem.*, 31, 521 (1925).
- (22) Marshall and Taylor, *J. Phys. Chem.*, 23, 1140 (1925).
- (23) Hinshelwood and Prichard, *Proc. Roy. Soc., A*, 108, 211 (1925).
- (24) Hinshelwood, Unpublished observations.
- (25) H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, 113 A, 77 (1926).
- (26) Hinshelwood and Prichard, *J. Chem. Soc.*, 127, 1552 (1925).
- (27) Hinshelwood and Burk, *Ibid.*, 127, 1116, (1925).

- (28) Hinshelwood, *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, (1926).
- (29) F. H. Constabl, *Nature*, 117, 230 (1926).
- (30) Hinshelwood and Prichard, *J. Chem. Soc.*, 127, 327 (1925).
- (31) Langmuir, *Trans. Farad. Soc.*, 17, 607 (1922).
- (32) H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.*, 28, 915 (1924).
- (33) Russel and Taylor, *J. Phys. Chem.*, 29, 1325 (1925).
- (34) Fryling, *loc. cit.*
- (35) Hardy, *J. Chem. Soc.*, 127, 1207 (1925).